


(19)  **Europäisches Patentamt**  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 708 148 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(21) Anmeldenummer: 95116563.8

(22) Anmeldetag: 20.10.1995

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 67/04**, C08L 67/02,  
C08L 97/02, C08L 101/00,  
C09J 167/00, C08J 3/00,  
C08J 9/00, B29D 7/01,  
B29C 49/04, B29C 63/00,  
B65D 30/02, D01F 6/92,  
D21H 17/71

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE

(30) Priorität: 21.10.1994 DE 4437792

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**  
CH-8001 Zürich (CH)

(72) Erfinder:  
• Buehler, Friedrich S., Dr  
CH-7430 Thusis (CH)

• Fanelli, Raffaele, Dipl. chem. HTL  
CH-7013 Domat/Ems (CH)  
• Meier, Peter, Dr.  
CH-8820 Wädenswil (CH)  
• Treutlein, Roland, Dipl. Ing. FH  
CH-7418 Tomils (CH)

(74) Vertreter: **Müller-Boré & Partner**  
Patentanwälte  
Grafinger Strasse 2  
D-81671 München (DE)

(54) **Blastolientaugliche Formmassen auf Basis abbaubarer aliphatischer Polyester**

(57) Die Anmeldung beschreibt Formmassen auf der Basis von biologisch abbaubaren aliphatischen Polyestern, insbesondere Polycaprolacton, die als solche nicht oder kaum auf konventionellen Blasfolienanlagen verarbeitet werden können, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Zusammensetzung haben:

- i : aliphatischer Polyester  
50 - 94,99 Gew.-%
- ii : polymere Hilfskomponenten  
50 - 05 Gew.-%
- iii: Additive  
1 - 0,01 Gew.-%

sowie gegebenenfalls übliche Hilfsstoffe.

Die polymeren Hilfskomponenten ii sind Polymere mit polaren Gruppen wie z.B. Polyamide, Polyurethane, Copolymere von Ethylen mit Vinylalkohol, Vinylacetat oder Acrylsäure oder funktionalisierte Polyolefine. Die Additive iii sind ausgewählt aus der Gruppe polare Gleitmittel oder Wachse oder Kieselsäure. In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der Mischung werden zunächst die Komponenten ii, iii und evtl. ein kleiner Teil von i vermischt, erst danach wird der Polyester bzw. dessen Hauptmenge dazugegeben.

Die Formmassen können insbesondere zu Blasfolien verarbeitet werden, andere beanspruchte Verwendungen sind z.B. Fasern, Gewebe, Klebefolien, Holzbeschichtungen, Schaumstoffe, Schmelzkleb r.

Bindemittel für Papier oder Naturfasern sowie als Blendkomponente mit anderen abbaubaren Materialien.

EP 0 708 148 A1

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft Blasfolien-taugliche Formmassen auf der Basis von abbaubaren aliphatischen Polyestern mit Schmelzpunkten unter 100°C.

Aliphatische Polyester haben in der Regel Schmelzpunkte von unter 100°C, meistens unter 80°C mit Molekulargewichten von unter 100000 g/mol. Die Materialien sind weich und klebrig und werden deshalb meistens als Schmelzkleber verwendet. Die Verarbeitung zu Blasfolien ist bisher nicht möglich gewesen. Enthält der Polyester aromatische Monomere wie z.B. Terephthal- oder Isophthalsäure, steigt mit der Menge der Schmelzpunkt und die Blasfolienherstellbarkeit wird besser, allerdings geht dadurch die Bioabbaubarkeit verloren. Die biologische Abbaubarkeit von Kunststoffen ist ein Problem, das seit langem mit grossem Aufwand erforscht wird, da die Eigenschaft thermoplastischer Kunststoffe, über sehr lange Zeiträume beständig zu sein, schwere ökologische Probleme aufwirft.

Die meisten Polymermaterialien des täglichen Gebrauchs und für industrielle und landwirtschaftliche Anwendungen sind Erzeugnisse, die aus Blasfolien hergestellt sind. Leider zeigen die Polymeren, die zu Blasfolien, insbesondere auf konventionellen Blasfolienanlagen verarbeitet werden können, keine biologische Abbaubarkeit, während die biologisch abbaubaren aliphatischen Polyester der Blasfolienherstellung bisher nicht zugänglich sind.

Es gibt jedoch zahlreiche Anwendungsgebiete, wo der Einsatz von biologisch abbaubaren Kunststoffen sinnvoll ist, insbesondere dann, wenn damit ein Gesamtsystem biologisch abbaubar wird. Typische Beispiele dazu sind Kompostbeutel und Windeln.

Polycaprolacton (PCL) ist ein aliphatischer Polyester mit tiefem Schmelzpunkt, der vollständig biologisch abbaubar ist.

Polycaprolacton ist auf dem Markt erhältlich bis zu einem Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 100000 g/mol. Kein Typ ist jedoch geeignet, Blasfolien direkt herzustellen. Die Erzeugung von Folien gelingt nur über das Flachfolienverfahren (JP 05/105771, JP 05/132572).

Für die Folienherstellung über eine Extrusions-Blasanlage, wie sie zur Herstellung von Beuteln und Tüten eingesetzt wird, liegt das besondere Verarbeitungsproblem in der niedrigen Schmelzstabilität des Polyesters, insbesondere des PCL und am tiefen Schmelzpunkt, der niedrige Verarbeitungstemperaturen erfordert.

Zur Herstellung von Blasfolien werden somit insbesondere an die Schmelzstabilität und an die Dehnfähigkeit der Schmelze höhere Anforderungen gestellt. Als bekanntes Beispiel für unterschiedliche Blasfolientauglichkeit ist der Vergleich PE mit PP anzuführen.

Um die nötigen Verarbeitungsstabilitäten und wirtschaftliche Produktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, müssen andere thermoplastische Polymere zugesetzt werden. Wesentlich ist jedoch die Menge, die so ausgewählt werden muß, daß die Verrottung des Folienmaterials, z.B. im Kompost, nicht beeinträchtigt wird.

In der Patentschrift JP 05/132572 A2/1993 werden polymere Zusätze für Polycaprolacton mit Gewichts-durchschnittsmolekulargewichten von 70000 zur Herstellung von versteckten Flachfolien vorgeschlagen.

JP 04/148918 A2/1992 beschreibt die Herstellung von Blasfolien mit Polycaprolacton P 767. Es wurde von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung in eigenen Versuchen jedoch festgestellt, daß es weder mit P 767 mit einem Mn-Bereich um 50000, noch mit P 787 mit einem Mn-Bereich um 80000 gelingt, die nötigen Schmelzstabilitäten sowie die nötigen Dehnfähigkeiten zu erreichen. Es ist zwar möglich, in einem sehr engen Verarbeitungsfenster einen Schlauch abzuziehen. Der Schlauch kann jedoch nicht aufgeblasen werden, so daß die üblichen Querverstreckungen in Verhältnissen von 1:2 - 1:4, bezogen auf den Düsenquerschnitt, nicht möglich sind.

JP 05/132572 A2/1993 beschreibt die Herstellung von Polycaprolactonen mit Gewichts-durchschnittsmolekulargewichten von 10000 bis 500000. Handelsübliche Molekulargewichte liegen bei maximal 100000 g/mol, die für eine Blasfolienverarbeitung ungeeignet sind. Ob höhere Molekulargewichte für die Herstellung von Blasfolien geeignet sind, ist nicht bekannt.

Im weiteren wird beispielsweise in der JP 57185344 A/1982 ein Trägermaterial für Lack- und Agrarwirkstoffe mit PCL als Trägermaterial, das nicht als Blasfolie hergestellt ist, beschrieben.

Bekannt ist die Verwendung von Polycaprolacton in Kombination mit verschiedenen Polymeren für die Herstellung von orthopädischen Hilfsmitteln, wie Gipsverbänden oder Gipsschienen (WO 91/09909; US-A-4,661,535; KR-B-9301990; US-A-4,912,174).

Polycaprolacton-enthaltende polymere Formmassen eignen sich auch, um verschiedene Wirkstoffe, wie Insektizide, Fungizide, Repellentien u.a. kapselförmig zu umgeben (JP-069078).

Biologisch abbaubare Formmassen, die sich allerdings nicht zur Blasfolienherstellung eignen, sind aus EP-A-0 535 994 bekannt. Dort werden Formmassen gezeigt, die neben einem Polycaprolacton-Anteil zwingend destrukturierte bzw. gelatierte Stärke enthalten.

WO 93/00399 beschreibt Blasfolien, in welchen thermoplastische Stärke zwingend vorgeschrieben ist. Diese Blasfolien weisen jedoch schlechte mechanische Eigenschaften sowie eine geringe Wasserresistenz auf. Zudem ist ein starker Einfluß der Feuchte auf die mechanischen Eigenschaften vorhanden.

Mechanisch verstreckte, biologisch abbaubare Flachfolien aus Polycaprolacton und Polyvinylalkohol sind aus US-A-5,200,247 bekannt.

In der WO 91/06601 sind Standardpolymere wie PE, PET, PS, PU, PVC, PP, PC die Hauptkomponenten, die zur Verbesserung der Abbaubarkeit mit abbaufördernden Zusätzen ausgerüstet werden. Aliphatische Polyester dienen hier lediglich als Additiv (biodegradable softening materials), so daß sich die Verarbeitungseigenschaften der Blends von den Hauptkomponenten ableiten.

5 Die Produkte aus der DE-A-32 20 324 stellen eine Kunstharzmasse dar, die 100 Teile PCL + 10 bis 70 Teile Harz + 1 bis 30 Teile PVC enthalten. Zielanwendung ist hier ein Kernmaterial für Schuhe. Deshalb sind die Haupteigenschaften der Masse Biegebeständigkeit und Klebrigkeit, was sich bei der Blasfolienherstellung in jedem Fall negativ auf die Schlauchtrennung auswirkt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Nachteile des vorskizzierten Standes der Technik zu vermeiden und Blasfolien-taugliche Formmassen, die die Herstellung von industriellen Erzeugnissen, insbesondere für die Landwirtschaft und für den täglichen Gebrauch gestatten, insbesondere solchen, die biologisch in vernünftigen Zeiträumen abbaubar sind, also verrotten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch Formmassen gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

15 Insbesondere wird diese Aufgabe durch Formmassen bzw. thermoplastische Polymerblends auf der Basis abbaubarer aliphatischer Polyester mit Schmelzpunkten unter 100°C mit der Zusammensetzung:

(I) 50 bis 94,99 Gew.-% mindestens eines aliphatischen Polyesters oder Copolyesters aus mindestens einem Omega-Lacton oder mindestens einer Omega-Hydroxycarbonsäure, bevorzugt mit 4 bis 12 C-Atomen, und/oder aus aliphatischen Diolen, bevorzugt mit 2 bis 12 C-Atomen, und aliphatischen Dicarbonsäuren, bevorzugt mit 4 bis 12 C-Atomen;

(II) 50 bis 5 Gew.-% mindestens einer polymeren Hilfskomponente mit polaren Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe Polyamid, Polyurethan, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, Polyvinylacetat, funktionalisiertes bzw. modifiziertes Polyolefin, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polyisopren, deren Copolymere und deren Mischungen;

und

30 (III) 1 bis 0,01 Gew.-% mindestens eines Additives aus der Gruppe polare Gleitmittel, polare Wachse, welche mit den Komponenten (I) und (II) verträglich sind, oder Kieselsäuren, wobei sich die Komponenten (I), (II) und (III) auf 100 Gew.-% ergänzen,

wobei die Blends bzw. Formmassen wahlweise weitere Hilfsstoffe nach dem Stand der Technik enthalten, gelöst.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß von verschiedenen polymeren Hilfskomponenten (II) nur wenige eine ausreichende Verträglichkeit zum PCL besitzen, um die notwendige Schmelzstabilität zur Blasfolienherstellung zu erzielen. Ebenso überraschend wurde gefunden, daß zum Erhalt genügend hoher mechanischer Festigkeiten in den Folien weitere Komponenten notwendig sind.

40 Aufgrund der niedrigen Verarbeitungstemperatur der aliphatischen Polyester besteht nur eine geringe Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur. Die geringere Temperaturdifferenz führt zu Wärmeabführungsproblemen, die starke Instabilitäten der Folienschläuche verursachen und zum Verblocken der Folien führen. Die Lösung beinhaltet insbesondere geeignete Blend-Komponenten, mit deren Hilfe Polyester und besonders PCL so modifiziert werden kann, daß Folien auf Blasanlagen hergestellt werden können.

55 Somit ist, genauer ausgedrückt, die Lösung der Aufgabe die Bereitstellung von für die Blasfolienherstellung geeigneten Formmassen in Form von thermoplastischen Polymerblends, insbesondere auf der Basis von biologisch abbaubaren Kunststoffen, nämlich aliphatischen Polyestern, die als solche durch Blasformung nicht verarbeitbar sind, insbesondere auf der Basis von Lactonen und/oder Polyestern auf der Basis von aliphatischen Dicarbonsäuren und Diolen und/oder Hydroxycarbonsäuren, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

Die aliphatischen Polyester (I) sind biologisch abbaubar und aus Lactonen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren und Diolen und/oder  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren ausgewählt, die polymeren Hilfskomponenten (II) enthalten polare Gruppen, haben in bevorzugter Weise einen Schmelzpunkt von unter 170°C und sind aus der Gruppe Polyamid, Polyurethan, Ethylenvinylalkoholcopolymere, Ethylenvinylacetatcopolymere, Ethylenacrylsäurecopolymere, Polyvinylacetat, funktionalisierte Polyolefine sowie Polystyrole, Polyacrylnitrile, Polybutadiene und/oder Polyisoprene gewählt sowie deren Copolymeren und/oder Mischungen der Polymeren und/oder Copolymeren und die Additive (III) sind aus der Gruppe polarer Gleitmittel und/oder Wachse gewählt, die mit den aliphatischen Polyestern und/oder Copolyestern verträglich sind und/oder sind Pyrogene oder Fällungskieselsäuren, insbesondere Kieselsäureaerogele.

Zusätzlich zu den genannten 100% kann die Formmasse übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Modifikatoren und dergleichen.



Von besonderem Interesse ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen für die Herstellung von Folien und Filmen, die als z.B. Kompostbeutel, Tragetüten oder Beutel aller Art, aber auch vielen anderen Erzeugnissen, wie Gemüse- und Fruchtverpackungen sowie Zeitschriften- und Buchverpackungen oder in aufgeschnittener Form als Windelfolie, insbesondere Windeldeckfolie, als Wickel und Streckfolien, Stretchfolien, Schrumpffolien, Klebefolien, Kaschierfolien, Textillaminaten, Holz- und Papierbeschichtungen, Dosierbeutel, Schädlingsfallen, Wirkstoffträgern für Gartenbau und Landwirtschaft, als Bindermassen zur Papierherstellung, zur Herstellung von Formmassen mit Naturfasern wie Holzschliff, Flachs, Chinagrass, Altpapier und zur Modifizierung von abbaubaren Schäumen, Formschäumen und Schaumstoffchips, als Schmelzklebstoffe für Pulverapplikationen sowie zur Herstellung von Fasern, Geweben, Vliesen, insbesondere für den industriellen und landwirtschaftlichen Gebrauch sowie zur Herstellung von Schnüren, Garnen, Kabelbindern für Gartenbau und Landwirtschaft, als Blendkomponente zur Modifizierung von abbaubaren Werkstoffen, wie Stärkewerkstoff, Hydroxycarbonsäurepolyester, Polyesteramide, Polyurethanen, Zelluloseformmassen, Zelluloseacetatformmassen, Stärkeacetatformmassen, Polyvinylpyrrolidonformmassen, Polyestercarbonatformmassen und dergleichen weiter verarbeitet werden können. Der Vorteil der Erzeugnisse besteht darin, daß dieser Materialtyp in der Umwelt oder im Kompost verrottet. Ferner stellt ein folientaugliches aliphatisches Polyester material eine ideale Blendkomponente für thermoplastische Stärken und andere abbaubare Polymere dar.

Das Verfahren zur Herstellung von Blends mit Hilfskomponenten, deren Schmelzpunkte über 150°C liegen, besteht darin, daß die polymeren Hilfskomponenten (I) und die Additive (II) und die ggf. enthaltenen Hilfsstoffe wahlweise mit maximal 30 Gew.-% Polyester vorextrudiert und zu Vorgranulat verarbeitet werden und in einem zweiten Schritt dann dieses Vorgranulat mit dem Polyester (I) resp. der Restmenge Polyester (I) zum Granulat extrudiert oder direkt weiterverarbeitet wird.

Vorzugsweise werden die hochschmelzenden Hilfskomponenten (I) und die Additive (II) im Extruder (erste Hälfte der Schnecke) aufgeschmolzen und über einen Seitenextruder (zweite Hälfte der Schnecke) der Polyester (I) in die Schmelze zugemischt.

Ebenfalls vorzugsweise wird das Vorgranulat aus Schritt 1 als Granulatmischung mit Polycaprolacton oder mit anderen thermoplastisch verarbeitbaren biologisch abbaubaren Polymeren direkt zu Blasfolien verarbeitet.

Da die Polycaprolactontypen CAPA 650, CAPA 680 und Tone P 787 nicht zu Blasfolien verarbeitet werden konnten, wurden über Zweiwellenextruder verschiedene Granulatmischungen und Compounds hergestellt. Diese Granulatmischungen und Compounds wurden auf einer Folienblasanlage der Fa. Collin verarbeitet, auf mechanische Eigenschaften untersucht und die Beuteleigenschaften festgestellt. Ideale Hilfskomponenten (I) sind Copolyamide im Schmelzbereich von 80-160°C, Ethylenacrylsäurecopolymere mit Schmelzpunkten von 60 bis 100°C, Polyesterurethane, die vorzugsweise aliphatische Polyesterdiole enthalten und niedrig schmelzende Ethylvinylalkoholcopolymere mit Ethylengehalten zwischen 40 und 60 Gew.-%, die dann einen Schmelzbereich von ca. 150-170°C haben.

Als weiter aussichtsreiche polymere Hilfskomponenten (I) können modifizierte Polyolefine wie Maleinsäureanhydrid geptropfte Polyethylene (PE), Polypropylene (PP) oder Polycaprolactone (PLC) sowie Polystyrole (PS), Polyacrylnitrile (PAN), Polybutadiene (PB) und/oder Polyisoprene (PI) sowie deren Copolymere eingesetzt werden. Besonders interessant sind Polyester, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, insbesondere PU mit Polycaprolacton Weichsegmenten. Da in den wenigsten Fällen nur eine Hilfskomponente ausreicht, sind vor allem auch die Mischungen mit abgestuften Verträglichkeiten von Interesse.

Eine Verbesserung der Homogenität wird erzielt, wenn die polymeren Hilfskomponenten (I) mit ähnlichen Schmelzpunkten zusammen vorextrudiert und in einem zweiten Schritt oder in der zweiten Hälfte der Extruderschnecke mit Polycaprolacton compoundiert werden. Besitzen alle Komponenten ähnliche Schmelzpunkte oder sind sie teilweise ineinander löslich, kann die Granulatherstellung direkt erfolgen. In diesen Fällen ist sogar eine Folienherstellung direkt aus der Granulatmischung möglich.

Das Polycaprolacton oder andere aliphatische Polyester, die sonst nicht zu Blasfolien zu verarbeiten sind, werden im Überschuß zwischen 50 und <95%, insbesondere zwischen 75 und <95% eingesetzt. Die zur Verarbeitung notwendigen Polymerzusätze werden zu 5-50%, insbesondere zu 25-5% eingesetzt. Zur Reduktion der Klebneigung können Gleitmittel aller Art in Gewichtsanteilen von 0,1 bis 1 % eingesetzt werden. Besonders wirksam sind Polyesterwachse, Polyamidwachse sowie polare Wachse natürlicher Herkunft.

Die Reduktion des Trennproblems kann auch auf mechanische Art erfolgen, z.B. durch Zugabe von mineralischen kugelförmigen Trennmitteln wie Pyrogene oder Fällungskieselsäuren, insbesondere Kieselsäureaerogele, z.B. Aerosil und Silwett in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

Besonders interessant sind Zusammensetzungen aus Polycaprolacton und Polyesterurethan, die in einer Zusammensetzung von 84/16 Gewichtsprozenten nach dem Kaltverstrecken den Blasfolien ein brilliant transparentes Aussehen verleihen und vor allem im Bereich flexibler hochtransparenter Schutzfolien eingesetzt werden können. Biologisch abbaubares Polycaprolacton und mikrobiell "labiles" Polyesterurethan, insbesondere mit Polycaprolactondiol Weichsegmenten und aliphatischen Diisocyanat Hartsegmenten, stellen eine technisch hochwertige Alternative für kompostierfähige Folien dar.

Anstelle der Isocyanat-Hartblöcke, die die elastomeren Weichsegmente thermoplastisch vernetzen, sind auch andere kristallisationsfähige Blockkomponenten mit Vorteil verwendbar, insbesondere Polyester und Polyamide mit

Schmelzpunkten oberhalb 100°C. Idealerweise wählt man Monomere, die zwischen den Ester- oder Amidgruppen 2-6 C-Atome besitzen.

Führt man die Extrusion der aliphatischen Polyester mit den Polyesterurethanen oder Polyesteramiden bei höheren Temperaturen aus, z.B. höher als 200°C, können Umesterungs- oder Umamidierungsprozess stattfinden, so daß die aliphatischen Polyester in die segmentierten Blockpolymere mit eingebaut werden können. Auf diese Weise kann man das eingesetzte Material so modifizieren, daß es alle erwünschten Eigenschaften hat. Wenn man daraus ein Granulat bildet, kann der Abnehmer dieses direkt für die Blasformung einsetzen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Rezeptur und Verarbeitungsbeispiele sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Die in Klammern stehenden Komponenten wurden jeweils vorextrudiert und im Anschluß als Granulatsmischung mit dem Polycaprolacton direkt zur Folie verarbeitet.

In Beispiel 18 steht die Klammer für Ethylvinylalkohol dafür, daß 80 Gew.-% Ethylvinylalkohol mit 20 Gew.-% Glycerin vorextrudiert wurden.

#### Beispiel 1 - 3 (Tab. 1)

Polycaprolacton des Typs CAPA 650, CAPA 680 und Tone P 787 werden nacheinander auf einer Blasfolienanlage verarbeitet. In verschiedenen Temperaturprofilen im Bereich von 70 - 100°C konnten für verschiedene Extruderdrehzahlen und Abzugsgeschwindigkeiten stabile Extrusionsbedingungen erreicht werden. Steigt die Düsentemperatur über 120°C, ist die Schmelzestabilität bei voller Kühlleistung so gering, daß der Schlauch unter dem Eigengewicht abreißt. Bei Temperaturen unter 70°C wird die Schmelze wachsartig und läßt sich nicht mehr aufblasen.

Im Beispiel 2b wurde ein spezielles CAPA 650, das für die Folienherstellung durch Pfropfen mit Maleinsäureanhydrid modifiziert wurde (Fa. Interrox) getestet. Das Material konnte ebenfalls nicht aufgeblasen werden und ist für die Blasfolienherstellung ungeeignet.

#### Beispiel 4 - 5 (Tab. 1)

Die Kombination von Ethylenacrylsäurecopolymer (EAA) (Primacor) und Copolyamid (CoPA) (CF 6S) (Ems Chemie) zeigt eine gute Verarbeitbarkeit mit leichten Homogenitätsproblemen. Zur Beurteilung der Schweißbarkeit wurden Beutel hergestellt. Die Beutel wurden mit Preßluft gefüllt und zum Platzen gebracht. Im zweiten Test wurden die Beutel mit Wasser gefüllt und die Menge gemessen, bei der der Beutel platzt.

F: Folie versagt

N: Naht versagt

#### Beispiel 6 (Tab. 1)

Das zusätzliche Einbringen einer Polyesterurethankomponente verbessert die Homogenität der Folie, führt aber zu sehr unterschiedlichen Festigkeiten in Längs- und Querrichtung. Diese Variante besitzt eine hervorragende Verarbeitbarkeit und ist für die Herstellung von Blasfolien geeignet.

#### Beispiel 7 (Tab. 1)

EAA ist alleine nicht in der Lage, die Verarbeitbarkeit von PCL in eine brauchbare Größenordnung zu bringen. Es treten deutliche Probleme auf im Bereich der Homogenität und insbesondere der Schlauchstabilität. Starkes Pulsieren verhindert die Herstellung einer Blasfolie.

#### Beispiel 8a (Tab. 1)

Die Kombination PCL und Polyesterurethan führt zu sehr guten mechanischen Festigkeiten unter vollständiger Ausnutzung der Dehnfähigkeit des PCL. Die Schlauchstabilität ist wegen starkem Pulsieren ungenügend.

In Beispiel 8b wurden die beiden Komponenten vorextrudiert und im zweiten Schritt zur Blasfolie verarbeitet. Dadurch wird die Schlauchstabilität während der Verarbeitung deutlich verbessert, obwohl die mechanischen Werte etwas abfallen. Im Beutelfülltest werden deutlich größere Mengen Wasser bewältigt. Diese Variante eignet sich insbesondere zum Abmischen mit thermoplastischer Stärke und zeigt bei 20% (bezogen auf Gesamtmasse) eine mit 460 N/mm (im Trockenzustand) extrem hohe Weiterreißfestigkeit in Längsrichtung.

Beispiel 9 (Tab. 2)

Eingesetzt wurden neben Lucalen (modifiziertes PE) ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polycaprolacton. Dadurch läßt sich eine gute Verträglichkeit von PCL zu Lucalen herstellen. Die Probleme im Bereich der Schlauchstabilität können aber nicht beseitigt werden.

Beispiel 10 (Tab. 2)

Ethylvinylalkohol und zwei Polyesterurethanvarianten werden zusammen mit dem Amidwachs Amid E vorextrudiert und anschließend mit Tone P 787 als Granulatsmischung zur Folie extrudiert. Dadurch wird ein sehr gutes Verarbeitungsverhalten erreicht. Die Folien besitzen sehr gute Längs- und Querfestigkeiten mit sehr guten Beuteleigenschaften, s. z.B. Wasserfülltest.

Beispiel 11 (Tab. 2)

CoPA (CF 6S), EVAL und ein Polyesterurethan werden vorextrudiert und zusammen mit PCL als Granulatsmischung zur Folie verarbeitet. Trotz sehr guter Beuteleigenschaften treten Probleme in der Homogenität und der Schlauchstabilität auf. Die mechanischen Grundeigenschaften dieser Folie sind jedoch sehr gut.

Beispiel 12 (Tab. 2)

Analog zu Beispiel 10, jedoch ohne Vorextrusion und ohne Gleitmittel. Diese Variante zeigt deutliche Nachteile in der Schlauchstabilität und besitzt gegenüber Beispiel 10 die geringeren mechanischen Eigenschaften.

Beispiel 13 - 17 (Tab. 2)

Tone P 787 zeigt in Verbindung mit EAA (Primacor 5980) sehr gute mechanische Eigenschaften der Folien, ist für die Folienherstellung aufgrund des unstabilen Verhaltens des Schlauches jedoch ungeeignet. Beispiel 15 - 17 zeigen unbefriedigende Schlauchstabilität.

Beispiel 18 (Tab. 2)

Analog Beispiel 10 und Beispiel 12. Hier wurden 80 Gew.-% Ethylvinylalkohol (EVOH) mit 20 Gew.-% Glycerin vorextrudiert und anschließend als Granulatsmischung mit den übrigen Bestandteilen gemäß Tab. 2 zu Blasfolien verarbeitet. Die Folienherstellung verläuft sehr gut, wobei hohe mechanische Festigkeiten erzielt werden in Verbindung mit

einer sehr hohen Weiterreißfestigkeit, aber nur ein mittelmäßiges Wasserfäll-Ergebnis.

Tabelle 1

| Beispiel             | 1    | 2a      | 2b      | 3       | 4      | 5      | 6      | 7       | 8a      | 8b     |
|----------------------|------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| Capa 650 "standard"  |      | 100     |         |         |        |        |        |         |         |        |
| Capa 650 "exper."    |      |         | 100     |         |        |        |        |         |         |        |
| Capa 680             | 100  |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| Tone P787            |      |         |         | 100     | 83.4   | 89.4   | 75.1   | 83.3    | 89.4    | (83.4) |
| CF89                 |      |         |         |         | 8.3    | 8.3    | 8.3    |         |         |        |
| Primacor 6980        |      |         |         |         |        | 8.3    |        | 18.7    |         |        |
| Primacor XU          |      |         |         |         | 8.9    |        | 8.3    |         |         |        |
| Lucalen A-2820-M     |      |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| EVAL E105            |      |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| Estane 6820B         |      |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| Estane 84625         |      |         |         |         |        |        | 8.9    | 0.5     | 16.8    | (16.4) |
| Amid E               |      |         |         |         |        |        |        | 0.3     |         |        |
| Sarmawax E34146      |      |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| B9429, P787 gepf.    |      |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| B9430, P787 gepf.    |      |         |         |         |        |        |        |         |         |        |
| Schneckenkondenz.    | 110  | 16      | 16      | 10      | 20     | 20     | 20     | 20      | 16      | 16     |
| Schneckenpumpe       | 40   | 8.0     | 8.2     | 4.4     | 4.2    | 4.1    | 4.2    | 4.1     | 6.4     | 6.3    |
| Massedruck           | 220  | 180     | 130     | 160     | 160    | 160    | 163    | 162     | 194     | 310    |
| Einzugstemp.         | 120  | 45      | 45      | 110     | 120    | 120    | 120    | 110     | 190     | 120    |
| Massetemp.           | 160  | 68      | 70      | 120     | 148    | 149    | 149    | 120     | 136     | 161    |
| Düsentemp.           | 105  | 62      | 82      | 100     | 130    | 130    | 130    | 100     | 115     | 110    |
| Abzug                | 1.5  | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0    | 1.0    | 1.1    | 1.0     | 1.0     | 1.5    |
| Walzendruck          | 3.0  | 4.0     | 4.0     | 4.0     | 3.5    | 3.5    | 3.5    | 4.0     | 4.0     | 4.0    |
| Faltendicke / breite | pul. | 100/200 | 100/200 | 20/puls | 45/980 | 60/980 | 55/980 | 65/puls | 42/puls | 30/300 |
| Homogenität          | +    | -       | -       | +       | 0      | 0      | +      | 0       | +       | +      |
| Stabilität           | -    | -       | -       | -       | +      | -      | +      | -       | -       | +      |
| Transparenz          | +    | +       | +       | +       | +      | +      | +      | +       | +       | 0      |
| Weiterreißwiderstand | 230  |         |         |         |        |        |        |         |         | 280    |
| Reißfestigkeit, md   | 80   |         |         | 26      | 48     | 60     | 63     | 60      | 71      | 67     |
| Reißfestigkeit, cd   | 22   |         |         | 18      | 22     | 28     | 18     | 33      | 81      | 68     |
| Reißdehnung, md      | 810  |         |         | 470     | 820    | 810    | 1050   | 1300    | 1170    | 830    |
| Reißdehnung, cd      | 570  |         |         | 360     | 980    | 650    | 680    | 980     | 1080    | 880    |
| Schweißbarkeit       | --   | +       | +       | +       | +      | +      | +      | +       | +       | +      |
| Luftblasenbest.      | --   | N       | N       | F       | F      | F      | F      | F       | F       | F      |
| Wasserfälltest       | --   | 5/N     | 4/N     | 5/F     | 20/F   | 17/F   | 18/F   | 4/F     | 7/F     | 14/F   |



Tabelle 2

| Beispiel              | 9       | 10     | 11     | 12      | 13     | 14      | 15     | 16     | 17     | 18     |
|-----------------------|---------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Capa 650 "standard"   |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| Capa 650 "exper."     |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| Capa 680              |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| Tone P787             | 75.1    | 75.1   | 75.1   | 75.1    | 83.4   | 78.0    | (8.4)  | 75.1   | 88.8   | 75.1   |
| CF68                  |         |        | (8.3)  |         |        |         | (8.3)  | (8.3)  | (8.3)  |        |
| Primaor 6980          | 8.3     |        |        |         | 18.6   | 25.0    |        |        | (8.3)  |        |
| Primaor XU            |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| Lucalen A-2820-M      | 8.3     |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| EVAL E105             |         | (8.3)  | (8.3)  | 8.3     |        |         |        | (8.3)  | (8.3)  | (8.3)  |
| Estane 58208          |         | (8.3)  |        | 8.3     |        |         |        |        |        | 8.3    |
| Estane 54025          |         | (7.8)  | (8.3)  | 8.3     |        |         | (7.8)  | (7.8)  | (8.3)  | 8.3    |
| Amid E                |         | (0.5)  |        |         |        |         | (0.5)  | (0.5)  |        |        |
| Sarmawax E34146       |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| B8428, P787 gepf.     | 8.3     |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| B8430, P787 gepf.     | 10      | 10     | 10     | 7       | 20     | 10      | 20     | 6      | 10     | 12     |
| Schneckenbremse       | 2.8     | 4.7    | 4.5    | 2.8     | 4.9    | 3.8     | 4.1    | 3.0    | 3.3    | 4.2    |
| Stromaufnahme         | 78      | 109    | 109    | 92      | 188    | 123     | 80-360 | 75     | 82     | 240    |
| Massedruck            |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| Einzugschraub.        | 110     | 120    | 120    | 140     | 100    | 120     | 95     | 120    | 120    | 140    |
| Massetemp.            | 128     | 151    | 153    | 168     | 120    | 121     | 113    | 158    | 155    | 167    |
| Düsentemp.            | 100     | 135    | 135    | 155     | 95     | 100     | 100    | 135    | 135    | 125    |
| Abzug                 | 1.0     | 1.5    | 2.5    | 1.0     | 1.2    | 1.2     | 1.5    | 1.5    | 3.0    | 1.5    |
| Walzendruck           | 4.0     | 4.0    | 4.0    | 3.0     | 4.0    | 4.0     | 4.0    | 4.0    | 4.0    | 3.0    |
| Folienstärke /-breite | 25/puls | 30/320 | 20/360 | 20/300  | 55/360 | 50/puls | —      | 15/380 | 15/400 | 25/300 |
| Homogenität           | +       | +      | +      | +       | +      | +       | +      | +      | +      | +      |
| Stabilität            | +       | +      | +      | +       | +      | +       | +      | +      | +      | +      |
| Trennwirkung          | +       | +      | +      | +       | +      | +       | +      | +      | +      | +      |
| Wellenabstand         |         | 330    |        | 200-275 |        |         |        |        |        | 370    |
| Wellenabstand         |         |        |        |         |        |         |        |        |        |        |
| Reisefestigkeit, md   | 36      | 64     | 45     | 39      | 52     | 30      |        | 15     | 30     | 42     |
| Reisefestigkeit, cd   | 16      | 44     | 50     | 21      | 31     | 19      |        | 38     | 28     | 32     |
| Reisefestigkeit, md   | 640     | 780    | 880    | 580     | 1160   | 800     |        | 280    | 880    | 580    |
| Reisefestigkeit, cd   | 480     | 880    | 760    | 520     | 780    | 610     |        | 550    | 400    | 600    |
| Schweißbarkeit        | +       | +      | +      | +       | +      | +       | +      | +      | +      | +      |
| Luftblasentest        | F       | F      | F      | F       | F      | F       | F      | F      | F      | F      |
| Wasserföhrtest        | 12/F    | 17/F   | 10/F   | 6/F     | 10/F   | 5/F     | .      | .      | 7/F    | 10/F   |



# EP 0 708 148 A1

Die in den Beispielen benutzten und in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Kunststoffe, die dort mit ihrem Handelsnamen bezeichnet sind, sind im einzelnen die folgenden:

|                 |                                  |                     |
|-----------------|----------------------------------|---------------------|
| PCL             | Polycaprolacton                  | Mn 50'000 - 100'000 |
| Stärkewerkstoff | thermoplastisches Stärkegranulat |                     |
| PE              | Polyethylen                      | handelsüblich       |
| PP              | Polypropylen                     | handelsüblich       |
| PS              | Polystyrol                       | handelsüblich       |
| PAN             | Polyacrylnitril                  | handelsüblich       |
| PB              | Polybutadien                     | handelsüblich       |
| PI              | Polyisopren                      | handelsüblich       |
| PU              | Polyurethan                      | handelsüblich       |
| EAA             | Polyethylenacrylsäure            | handelsüblich       |
| CoPA (CF6S)     | Copolyamid 6/12 (EMS-Chemie)     | handelsüblich       |
| EVAL = EVOH     | Ethylenvinylalkohol              | Ethylengehalt 44 %  |

|                       |   |                           |
|-----------------------|---|---------------------------|
| CAPA 650              | Polycaprolacton                                 | Mn 50'000 g/mol           |
| CAPA 650 "Exp"        | Polycaprolacton                                 | Modifikat (Interox)       |
| CAPA 680              | Polycaprolacton                                 | Mn 80'000 g/mol           |
| TONE P787             | Polycaprolacton                                 | Mn 80'000 - 100'000 g/mol |
| CF6S                  | Copolyamid 6/12                                 | EMS-Chemie                |
| Primacor 5980         | Ethylenacrylsäure                               | DOW                       |
| Primacor XU           | Ethylenacrylsäure                               | DOW                       |
| Lucalen A2920M        | Polyethylen gepfropft                           | BASF                      |
| EVAL E105             | Ethylenvinylalkohol (44 % Ethylen)              | Kuraray                   |
| Estane 58206          | Polyesterurethan                                | Goodrich                  |
| Estane 54625          | Polyesterurethan                                | Goodrich                  |
| Armid E               | Amidwachs                                       | Akzo                      |
| Sarmawax E34146       | Wachstyp unbekannt                              | Sandoz/Italien            |
| B9429, P787 gepfropft | Polycaprolacton gepfropft (Maleinsäureanhydrid) | EMS-Chemie                |
| B9430, P787 gepfropft | Polycaprolacton gepfropft (Maleinsäureanhydrid) | EMS-Chemie                |

## Patentansprüche

1. Blasfolien-taugliche Formmassen auf der Basis von biologisch abbaubaren aliphatischen Polyestern, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammengesetzt sind aus den Komponenten

(I) 50 bis 94,99 Gew.-% mindestens eines aliphatischen Polyesters oder Copolyesters aus mindestens einem Omega-Lacton oder mindestens einer Omega-Hydroxycarbonsäure und/oder aus aliphatischen Diolen und aliphatischen Dicarbonsäuren,

(II) 50 bis 5 Gew.-% mindestens einer oder mehreren polymeren Hilfskomponenten mit polaren Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe Polyamid, Polyurethan, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, Polyvinylacetat, funktionalisiertes Polyolefin, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polyisopren, deren Copolymere und deren Mischungen,

und

(III) 1 bis 0,01 Gew.-% mindestens eines Additivs aus der Gruppe polare Gleitmittel, polare Wachse, welche mit den Komponenten (I) und (II) verträglich sind, Pyrogene oder Kieselsäuren, wobei sich die Komponenten (I), (II) und (III) auf 100 Gew.-% ergänzen,

wobei die Formmassen wahlweise weitere Hilfsstoffe nach dem Stand der Technik enthalten.

2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Modifikatoren.

3. Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt die Hilfskomponenten (II) mit Schmelzpunkten über 150°C mit den Additiven (III) und wahlweise einer geringen Menge des Polyesters (I) von maximal 30 Gew.-% der Gesamtmenge des Polyesters gemischt und zu einem Vorgranulat extrudiert und in einem zweiten Schritt mit dem Polyester (I), resp. seiner Restmenge zu einem Endgranulat extrudiert werden, welches nachfolgend direkt weiterverarbeitet oder vor der Weiterverarbeitung ausgetragen und granuliert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Verfahrensschritt der Polyester (I) über ein separates Aufschmelzaggregat in die Schmelzemischung aus dem ersten Verfahrensschritt eingebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschmelzaggregat ein Extruder ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiterverarbeitung unter Zusatz von mindestens einem weiteren Polymeren erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Polymere biologisch abbaubar und thermoplastisch verarbeitbar ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Endgranulat direkt zu Blasfolien weiterverarbeitet wird.

9. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, zur Herstellung von Blasfolien, insbesondere solchen, die zu Beuteln aller Art, insbesondere Kompostbeuteln, Tragetüten, Gemüse- und Fruchtverpackungen sowie Zeitschriften- und Buchverpackungen, von Dosierbeuteln, Schädlingsfallen, Wirkstoffträgern für Gartenbau und Landwirtschaft oder in aufgeschnittener Form als Windelfolie, insbesondere Windeldeckfolie, als Wickel- und Streckfolien, Stretch-Folien, Schrumpffolien verwendet werden, und/oder zur Herstellung von Klebefolien, Kaschierfolien, Textillaminaten, Holz- und Papierbeschichtungen.

10. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, zur Herstellung von Fasern, Geweben, Vliesen für den industriellen und landwirtschaftlichen Gebrauch, sowie von Schnüren, Garnen, Kabelbindern, insbesondere für Gartenbau und Landwirtschaft.

11. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, als Blendkomponente zur Modifizierung von abbaubaren Werkstoffen, wie Stärkewerkstoff, Hydroxycarbonsäurepolyester, Polyesteramide, Polyurethane, Celluloseformmassen, Stärkeacetatformmassen, Polyvinylpyrrolidonformmassen, Polyestercarbonatformmassen.

12. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, als Bindermassen zur Papierherstellung zur Herstellung von Polymerblends mit Naturfasern, wie Holzschliff, Flachs, Chinagrass, Altpapier.

## **EP 0 708 148 A1**

**13. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, zur Herstellung und/oder Modifizierung von abbaubaren Schäumen, Formschäumen und Schaumstoffchips.**

**14. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, als Schmelzklebstoff für Pulverapplikationen.**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 6563

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |  |  |
|--|--|--|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch                              | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL. 6)  |
| P, X   | EP-A-0 654 504 (TOYO SEIKAN KAISHA LTD.)<br>* Ansprüche 1-4; Beispiel 1 *<br>* Seite 5, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 46 *<br>* Seite 8, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 6 *<br>---  | 1, 2, 9  | C08L67/04<br>C08L67/02<br>C08L97/02<br>C08L101/00<br>C09J167/00                                  |
| D, Y   | WO-A-93 00399 (THE PROCTER & GAMBLE COMP.)<br>* Ansprüche 1, 2, 6; Beispiel II *<br>* Seite 7, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 4 *<br>* Seite 12, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 6 *<br>* Seite 14, Zeile 34 - Seite 15, Zeile 24 *<br>--- | 1, 2, 9, 11                                    | C08J3/00<br>C08J9/00<br>B29D7/01<br>B29C49/04<br>B29C63/00<br>B65D30/02<br>D01F6/92<br>D21H17/71 |
| Y  | EP-A-0 526 858 (ELF ATOCHEM DEUTSCHLAND GMBH)<br>* Seite 2, Zeile 15 - Zeile 32 *<br>---   | 1, 2, 9, 11                                    |  |
| A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 24,<br>12. Dezember 1994, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 282117,<br>* Zusammenfassung *<br>& JP-A-6 143 412 (NIPPON UNICAR CO. LTD.)<br>24. Mai 1994<br>---                               | 1, 9   |  |
| A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 14,<br>4. Oktober 1993, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 140468,<br>* Zusammenfassung *<br>& JP-A-5 032 875 (NIPPON UNICAR CO. LTD.)<br>9. Februar 1993<br>---                              | 1, 9   |  |
| A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 16,<br>17. Oktober 1994, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 181233,<br>* Zusammenfassung *<br>& JP-A-6 166 782 (NIPPON UNICAR CO. LTD.)<br>14. Juni 1994<br>---                               | 1, 9   |  |
|  |  | -/--   |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |  |  |  |
| Recherchemort<br>BERLIN  |  | Abschlußdatum der Recherche<br>2. Februar 1996 | Prüfer<br>Krische, D   |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst als oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, libereinstimmendes Dokument |  |  |  |

EPO FORM 1503 (02/92) (P04/C03)





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 6563

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |                   |   |
|--|--|-------------------|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 16, 17. April 1995, Columbus, Ohio, US; abstract no. 189857, * Zusammenfassung * & JP-A-6 263 954 (KURARAY CO.) 20. September 1994 | 1, 9, 10, 12      |   |
| A  | DATABASE WPI Week 9205, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-038635 & JP-A-3 285 930 (NIPPON UNICAR KK) 17. Dezember 1991 * Zusammenfassung *                | 1, 9              |   |
| A  | EP-A-0 435 435 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) * Ansprüche 1-3, 7; Beispiele 1-5 * * Seite 2, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 9 *    | 1, 2, 9, 10, 13   |   |
|  |  |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |  |                   |   |
| Recherchezort  | Abschlußdatum der Recherche  |                   | Prüfer                                  |
| BERLIN   | 2. Februar 1996  |                   | Krische, D                              |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |                   |   |

EPO FORM 1501 03.92 (P04003)